

Ce H_x

10

CNH

1927
Siewers A., Gotta A., ~~Hallert~~
Ann. 1927, 453, 289
Ternose ~~epigynum~~ CNH

Sh. f.

1953

CuH

Kleman B.

Thesis, Stockholm Univ. 1953.

ΔH₂₉₉

1955
Reactor Handbook. Materials. U.S. Atomic
Energy Commission, 1955, p160

CuH(26) = +5.12

Topolog
Cu H

BuleWich 3.11. , BQ-6919-11 | 1956
Lugden T. M.

Cu H

Trans. Farad. Soc. 52 11. 1425-1428
~~1975-88~~

Введение в курс аналитической химии и методов анализа
химических элементов
и соединений.
2. У. Методы анализа
химических элементов.

(2)

Буленин Санден.

1956

(Си 4)

Bulenich E.M. Sugden T.M.

(Си 011)

Trans. Faraday Soc. 1956, 52, N=91,
1465-1475, 1475-1481, 1481-1488.

ΔH_{бр.}
метод
пламени

Определение калорийности при
сочетании и тепловой образова-
ния молекул методом фото-
метрического пламени. Часть I. Равно-
весие в зонах пламени и об-
щие кинетические соотноше-

Ж. 57-11-36809.

женин. Часть 2. Методы об-
разования газообразного гид-
рида меди. Часть 3. Ста-
бильность газообразной гид-
роксид меди.

24В10. Синтез гидрида меди взаимодействием сульфата меди с дибораном и борогидридом натрия. Мухеева В. И. Мальцева Н. Н. «Ж. неорганич. химии», 1961, 6, № 1, 3—8.—При восстановлении CuSO_4 в водн. р-рах действием B_2H_6 или NaBH_4 при 0° образуется CuH в смеси с металлич. Cu (содержание CuH соответственно ~ 70 и $\sim 30\%$). В случае NaBH_4 образуется однородная смесь, тогда как при р-ции CuSO_4 с B_2H_6 образуется неоднородная смесь, причем металлич. Cu может быть механически отделена от CuH . При р-ции H_3PO_3 с CuSO_4 не образуется CuH . Подтверждена возможность получения CuH р-цией CuSO_4 с H_3PO_2 (Wutrz A.) «С. г. Acad. sci.», 1844, 18, 702). Описаны некоторые хим. и физ. свойства CuH , применены термограммы и межплоскостные расстояния. Отмечается, что избирательность р-ции образования CuH при взаимодействии CuSO_4 с различными восстановителями (H_3PO_4 , KBH_3OH , диборан, NaBH_4 , $\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$ и H_3PO_3) связана, по-видимому, с особенностью пространственного расположения связей Э—H , где Э — атом в молекуле восстановителя, с которым связан атом H .

Ю. Харитонов

CuH

синтез

2.1961.24.

1966

6 Б592. Термическое разложение гидрида меди.
Förthmann R., Schneider A. Über den thermi-
schen Zerfall des Kupferhydrids. «Naturwissenschaften»,
1966, 53, № 19, 500—501 (нем.)

С помощью рентгенографич. метода и определения
давл. водорода изучен процесс разложения CuH, при
нагреве в вакууме. При т-рах ниже 100° вследствие
распада при нагреве CuH образуется гетерогенная
смесь Cu+CuH. При 30° и выдержке 1 час CuH теряет
35% H, при 40° 31% H, при 60° 77%, при 80° 91% и
только при 100° протекает практически полное разло-
жение CuH. В процессе распада гексагон. подрешетка
Cu в CuH переходит в куб. гранецентр. решетку Cu.
Полученные результаты подтверждены избирательным
р-рением CuH в пиридине. Л. Шведов

x. 1967. 6.

С. И.

1986

4 В20. О получении гидрида меди восстановлением сульфата меди фосфорноватистой кислотой. Михеева В. И., Мальцева Н. Н., Кувшинников И. М. «Ж. неорг. химии», 1966, 11, № 9, 2001—2005

Исследована р-ция CuSO_4 с NaH_2PO_2 в сернокислой среде при различных рН, т-ре и времени р-ции. При расчете кол-ва образовавшегося CuH (I) во времени учитывалось одновременное разложение I. Показано, что р-ция образования I подчиняется, ур-нию 1-го порядка по отношению к ионам меди: $k \approx 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. Оптим. условиями получения I с выходом $\sim 40\%$ по Cu и содержанием до 90% I в продукте являются применение избытка восстановителя, рН от $-0,3$ до $0,5$ и медленный нагрев р-ционной смеси до т-ры $\sim 50^\circ$ в течение 2 час. Высказано предположение о конституционном характере воды, находящейся в составе I. Из резюме авторов

X-1967-4

CuH

1966

5 Б654. Теплота образования и энергия решетки гидрида меди. Warf J. C. The heat of formation and lattice energy of copper hydride. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1966, 28, № 4, 1031—1033 (англ.)

Определена прямым путем теплота разложения CuH : $\text{CuH} = \text{Cu} + 1/2 \text{H}_2$; $\Delta H^0 = -7,88 \pm 0,14$ ккал/моль. Эта величина использована для расчета по циклу Борна — Габера энергии решетки (э. р.) CuH 288,6 ккал/моль; другие необходимые данные заимствованы из литературы. Это значение э. р. сравнивается со значением э. р. 216 ккал/моль, рассчитанным по уравнению Борна — Ланде. Различие между этими значениями э. р. обсуждается с точки зрения и характера связи в CuH .

А. Корнилов

Bp - 4229 - 11

x. 1967.5

1966

CuH

The heat of formation and lattice energy of copper hydride. J. C. Warf (Airlangga Univ., Surabaya, Indonesia). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28(4), 1031-3(1966)(Eng). The heat of decompn. of Cu hydride was measured, and this employed in a Born-Haber cycle to yield a lattice energy of 288.6 kcal./mole. Computation of the lattice energy of a hypothetical ionic Cu^+H^- by a Born-Lande equation resulted in 216 kcal./mole. These quantities were used to est. the heat of transformation of hypothetical Cu^+H^- into real CuH. Other thermochem. properties were calcd. as well. These results, along with considerations of electronegativity, bond energy of CuH(g) , and structure, all point to the covalent nature of Cu hydride. RCJX

C.A. 1966. 64.13

185154

1-11
5229
B9

CuH

8 В13. Исследование некоторых реакций гидрида меди. Мальцева Н. Н. «Ж. неорганической химии», 1967, 12, № 10, 2535—2540

Проведено исследование ряда свойств CuH: отношение к действию к-т и щелочей, способность к комплексообразованию, летучесть. Щелочь параллельно с каталитическим разложением образует с CuH соединение состава CuH·NaOH. При действии конц. соляной к-ты на CuH водорода выделяется в два раза больше, по сравнению с его содержанием в CuH. Взаимодействием CuCl с LiBH₄ в среде эфир+тетрагидрофуран при -40° получен CuBH₄. Резюме

X. 1968. 8

1969

Cu-H

(Cp)

34010j. Anomaly in the specific heat below 3°K. of copper containing hydrogen. Waterhouse, Neil (Div. Pure Phys., Nat. Res. Counc. Canada, Ottawa, Can.). *Can. J. Phys.* 1969, 47 (14), 1485-91 (Eng). The sp. heat of Cu heated in H at 1040° has been measured at 0.4-3.0°K. and found to be anomalous. The anomaly occurs in the same temp. range as the solid H λ anomaly which, in conjunction with evidence of ortho to para conversion of H in the sample, suggests the presence of mol. H in the Cu. The anomaly reported by Martin for 99.999+% pure Cu has been briefly compared with the present results. The form of the anomaly produced by the Cu-H specimen has been compared with Schottky curves using the simplest possible model, that for 2 level splitting of the degenerate $J = 1$ rotational state of the ortho-H mol. Maintenance of the Cu-H sample at $\sim 20^\circ\text{K.}$ for approx. 1 week removed the "hump" in the sp. heat curve. An equation of the form $C_p = \gamma T + (464.34/(\theta_c)^3) T^3$ fit these exptl. results and produced a value for γ which had increased over that for vacuum-annealed pure Cu by $\sim 2\%$.

RCCN

C.A. 1969. 41.8

CUH(2)

1973

King E. G., Mak A. D., Pankratz
L. B.,

термод.
св-ва

Thermodynamic properties
copper and its inorganic
compounds, 1973,
257 pp.

(на полке справочников)

LuD(2)

1973

King E.G., Mak A.D., Parkratk
L.B.,

термод.
св-ва

Thermodynamic properties of
copper and its inorganic
compounds, 1973,
257 pp.

(по полке справочников)

1979

1) 4 Б816. Энергия диссоциации молекул CuH, AgH, AuH и NiH в газовой фазе. Kant Arthur, Моон Kenneth A. Dissociation energies of gaseous CuH, AgH, AuH, and NiH. «High Temp. Sci.», 1979, 11, № 1, 55—62 (англ.)

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрич. регистрацией продуктов испарения в камере, изготовленной из Мо, с вкладышем из ZrO_2 , в которую напускали H_2 , исследовано газофазное равновесие $M + 1/2 H_2 = MH$ (I), где $M = Cu$ (I) (интервал т-р 1391—1568 K), Ag (II) (1290—1441 K), Au (III) (1492—1855 K) и Ni (IV) (1602—1852 K). По 2-му и 3-му законам вычислены $-\Delta H^\circ_0$ (I): $8,1 \pm 1$ и $6,7 \pm 2$ для I, $2,7 \pm 1$ и $-1,1 \pm 2$ для II, $20,3 \pm 1$ и $17,2 \pm 2$ для III, $6,8 \pm 3$ и $7,8 \pm 2$ ккал/моль для IV. Энергия диссоциации MH рассчитывается из этих величин вычитанием $1/2 D^\circ_0(H_2)$. Измерены Пт ионизации MH : 10,1; 9,3; 10,5 и $8,8 \pm 0,5$ эВ для $M = I, IV$ соответственно. В. В. Чепик

(ΔH , эВ)

(+3) ☒

2-1982.14

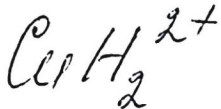
☒ (+4) эВ; 3.

Cu Hx

1982

Muscat J. P.

ΔH ; J. Phys. C: Solid State
Phys., 1982, 15, n27,
5551-5557.

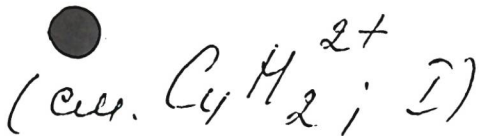


1986

Zammertsma Koop,
Pople John A., et al.

(A_f H)

THEOCHEM 1986, 31
(1-2), 183-4.



CutH

[Om. 25410]

1986

теорет.
расчет
М.П.,
низкие
энергетич.
состояния.

Nguyen M.T., McBinn M.A.,
et al.,

J. Chem. Soc. Faraday
Trans., 1986, Pt 2,
82, N9, ● 1427-1443.

CuH

1989

№ 15 Б2031. Рентгенографическое дифракционное исследование в условиях высокого давления при комнатной температуре гидрида меди. High pressure X-ray diffraction study of copper hydride at room temperature: [Pap.] 1st Int. Symp. Metal-Hydrogen Syst. Fundam. and Appl., Stuttgart, Sept. 4-9, 1988. Pt 1-5 /

Tkacz M., Majchrzak S., Baranowski B. // Z. phys. chem. (BRD).— 1989.— 163, № 2.— С. 467—468.— Англ.

Рентгенографически прослежен характер сжатия решетки CuH в условиях высокого давл. (камера с алмазной наковальней) до 23 ГПа при комн. т-ре и с использованием ур-ния Мурнагана зависимость объема элементарной ячейки от давл. экстраполирована вплоть до 60 ГПа. Анализ полученных данных в сравнении с данными по сжатию решетки чистой меди позволил определить величину эффективного мол. объема H в CuH равной $1,7 \text{ см}^3/\text{моль}$, что сравнимо со значениями, характерными для большинства металлич. гидридов.

С. А. Соболева

X. 1990, N 15

CuHx

1989

5 E788. Рентгеновские исследования фазы высокого давления гидрида меди при комнатной температуре. High pressure X-ray diffraction study of copper hydride at room temperature / Tkacz M., Majchrzak S., Baranowski B. // Z. phys. Chim. (BRD).— 1989.— 163, № 2.— С. 467—468.— Англ.

На установке высокого давления с алмазными наковальнями проведено рентгенографич. исследование CuH при комнатной т-ре и давлении до 23 ГПа. Фазовых переходов не обнаружено. Ур-ние состояния Мур-нагана с параметрами $B_0 = -72,5 \pm 2$ ГПа и $B'_0 = -2,7 \pm 0,3$ экстраполировано до 60 ГПа. Вычисленный как разность между соответствующими объемами CuH и чистой меди эффективный молярный объем водорода при 60 ГПа составляет $1,7 \text{ см}^3/\text{моль H}_2$, что характерно для большинства гидридов металлов.

Е. С. Алексеев

ф. 1990, № 5.

СНК

1995

14 Б345. Исследование гидрида меди. Часть I. Синтез и устойчивость в твердом состоянии. Studies of copper hydride . Part I . Synthesis and solid-state stability / Fitzsimons N. P., Jones W., Herley P. J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. .— 1995 .— 91 , № 4 .— С. 713—718 .— Англ. . Место хранения ГПНТБ

Методами рентгенографии, ДСК, просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионного РФА изучены термич. устойчивость и св-ва гидрида меди CuH (I). Образцы I получены восстановлением иона Cu^{2+} в р-ре р-цией с гипофосфористой к-той в среде азота или аргона. I — красно-кор. цвета, кристаллизуется в виде иглоподобных частиц. I неустойчив при комн. т-ре и разлагается на металлич. медь и водород. Частицы I размером ~ 100 А укрупняются при разл. и с ростом т. разл. Изучена кинетика термич. разл. I. Определены энергии активации периодов индукции, ускорения и разл., равные 2,0; 8,5 и 4,7 ($\pm 0,4$) ккал/моль I соотв. при т-ре ниже 100 °С. Выше этой т-ры продукты разл. I плавятся.

Л. Г. Титов

термич. разложение

X.1995, N 14

CuH

or. 42266

1997

Vincenzo Barone, Carlo Adamo
First-row transition-metal
hydrides: a challenging playground
for new theoretical approaches

Quantum Chemistry, Vol. 61,
443-457 (1997)

134: 10174j Studies of the thermal decomposition of copper hydride. Burtovyy, R.; Utzig, E.; Tkacz, M. (Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, 01-224 Warsaw, Pol.). *Thermochim. Acta* 2000, 363(1-2), 157-163 (Eng), Elsevier Science B.V. Decompn. of copper hydride has been investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and the thermogravimetric anal. (TGA) methods. The samples were prep'd. from aq. soln. by redn. of copper sulfate with hypophosphorous acid. The crystal structure was detd. by energy dispersive X-ray diffraction method. Mass spectrometric and volumetric methods were used for the detn. of hydrogen concn. in solid CuH. A special procedure was employed to obtain a sample free of water and other contaminations in order to avoid obstacles from the impurity-related processes, in our opinion, responsible for the discrepancies in the thermodyn. properties of copper hydride. The enthalpy of thermal decompn. of pure copper hydride was found to be $27.5 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$. The activation energy was calcd. from DSC data as about 73.7 kJ mol^{-1} . The equil. pressure of hydrogen over copper hydride and the possibility of copper hydride formation at high pressure from the elements are discussed.

2000

LiCh

(enthalpy of thermal
decompos.)

CuH₃

OM 40721

2001

135: 142518e Lowest Singlet and Triplet States of Copper, Silver, and Gold Trihydrides: an ab Initio Study. Balabanov, Nikolai B.; Boggs, James E. (Institute for Theoretical Chemistry Department of Chemistry and Biochemistry, The University of Texas at Austin, Austin, TX 78712 USA). *J. Phys. Chem. A* 2001, 105(24), 5906-5910 (Eng), American Chemical Society. The lowest singlet and triplet electronic states of CuH₃, AgH₃, and AuH₃ were studied. The mol. parameters were optimized at the coupled cluster singles doubles level augmented with perturbative correction for connected triple excitation (CCSD(T)). The equil. geometric structures of the lowest singlet states are Y-shaped, with very small values for the valence H-M-H angle. The T-shaped and linear conformations are transition structures. The electronic d. and vibrational mode anal. indicates that these mols. can be considered as adducts of a H₂ mol. to the corresponding monohydrides. The lowest triplet states lie -25,000-29,000 cm⁻¹ above the min. of the singlet state. The equil. geometry structures of the lowest triplet states are pyramidal with small inversion barriers.

ab initio
param

kuatux

fn. eocm.

M.N. D(+2)

C.A. 2001, 135, N10



AgH₃, AuH₃

CuH

2001

135: 142549r DFT Calculations for Cu-, Ag-, and Au-Containing Molecules. Legge, F. Sue; Nyberg, Graeme L.; Peel, J. Barrie (Department of Chemistry, La Trobe University, 3086 Australia). *J. Phys. Chem. A* 2001, 105(33), 7905-7916 (Eng), American Chemical Society. The physicochem. properties of a set of mols. contg. Cu, Ag, or Au atoms were calcd. using the GAUSSIAN program suite, with the purpose of investigating the various d. functional theory (DFT) approaches for subsequent application in cluster calcns. The test set comprised the copper-based mols. CuH, CuO, CuS, Cu₂, CuCl₂, CuCH₃, CuC₂H₂, Cu₂(HCO₂)₄(H₂O)₂, and Cu₆H₆(PH₃)₆ and the silver and gold diatomics AgH, AgO, AgS, Ag₂, AgCu, AuH, AuO, AuS, Au₂, AuCu, and AuAg. The DFT methods used were SVWN, BLYP, and BPW91, together with the DFT hybrids B3LYP and B3PW91. The calcns. were carried out with the basis sets LANL2MB, LANL2DZ, 3-21G, and 6-311G (when available). The properties calcd. were the mol. geometry, vibrational frequencies, and dissociation energies. It was found

протерка
метод
расчета DFT
с параметрами
приближения

+
C.A. 2001, 135, N10

that all the DFT-based methods, particularly when allied with the LANL2DZ basis set, produced results which are significantly closer to exptl. values than those of the traditional Moller-Plesset (MP2) electron correlation method and which are also applicable to considerably larger mols. Over the whole test set of mols., the RMS errors of the four "BX" methods, in conjunction with LANL2DZ, were typically 3-4% for geometries, 6-8% for frequencies, and 10-16% for dissocn. energies, with BPW91 and the popular B3LYP at the lower and upper ends of these ranges, resp., and with the errors being overestimates and underestimates, resp. The corresponding values for SVWN and MP2 were 2% and 6%, 12% and 12%, and 33% and 42%, with these errors typically being $\pm$ and +, + and -, and + and -, with + and - representing overestimates and underestimates, resp. While the best bond lengths are produced by SVWN (a local spin d. approxn.), which is not uncommon, this advantage over the gradient cor. (BX) methods is only slight, and the latter are markedly superior for frequencies and esp. dissocn. energies. Not supported by the present results are the notions that (all) pure DFT methods underestimate metal-ligand bond lengths and overestimate bond strengths and that hybrid methods are superior (and neither that DFT methods are overcorrelated). Testing on a subset of mols. with BPW91/LANL2DZ revealed no benefit in supplementing this basis set by the addn. of diffuse functions, nor of the counterpoise correction. There appear to be specific incompatibilities with some method/basis set combinations, and even the continuing availability of 3-21G for these metals is questionable. Because of its accuracy and reliability, the combination BPW91/LANL2DZ is recommended for these noble-metal systems (and to extensions such as the cluster-model approach to adsorption of a mol. on a metal surface).

Ag₂ AgH, AgO,
AgCu,
Au₂ AuH, AuO,
AuCu
T. J. P. J. J.
M. H.

2001

~~Relativistic~~LiH, Cu₂

135: 294206q Accurate relativistic Gaussian basis sets for H through Lr determined by atomic self-consistent field calculations with the third-order Douglas-Kroll approximation. Tsuchiya, Takashi; Abe, Minori; Nakajima, Takahito; Hirao, Kimihiko (Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo, Japan 113-8656). *J. Chem. Phys.* 2001, 115(10), 4463-4472 (Eng), American Institute of Physics. Highly accurate relativistic Gaussian basis sets are developed for the 103 elements from H(Z = 1) to Lr(Z = 103). Orbital exponents are optimized by minimizing the at. SCF (SCF) energy with the scalar relativistic third-order Douglas-Kroll approxn. The basis sets are designed to have equal quality and to be appropriate for the incorporation of relativistic effects. The basis set performance is tested by calcs: on prototypical mols., hy-

meopem . pac

um ac. A., I. c

b ock. 71. 109



C.A. 2001, 135, 120

$\text{Cu}_2, \text{CuH}, \text{Ag}_2, \text{AgH},$
 Au_2, AuH (in h. v. D.
 gas. vch. on. wgs)
 resp. paces
 buter figure

by hydrides, and dimers of copper, silver, and gold using SCF, Moller-Plesset theory, and the singles and doubles coupled-cluster methods with and without perturbative triples [CCSD, CCSD(T)]. Spectroscopic consts. and dissocn. energies are reported for the ground state of each species.
 The effects of relativity, electron correlation, and the basis set superposition error (BSSE) are investigated. At the BSSE cor. CCSD(T) level, the mean abs. error relative to expt. in D_0 for three dimers (hydrides) is 0.13 (0.09) eV; for R_0 the error is 0.024 (0.003) Å, and for ω_0 it is 2 (13) cm^{-1} .
 These illustrative calcns. confirm that the present basis sets fulfill their design objectives.



[Om. 41 969.]

[2003]

Wang X. et al.

J. Phys. Chem., A 2003, 107, pp. 8492-8505

ИК-спектры и теор. расчеты молекула
медн. CuH , H_2CuH и др. & тв. Ar , Ne и H_2 .

Ik